

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-155754

(43)Date of publication of application : 03.06.2004

(51)Int.Cl. C07C211/54
C07C211/57(21)Application number : 2003-079441 (71)Applicant : BANDO CHEM IND LTD
SHIROTA YASUHIKO(22)Date of filing : 24.03.2003 (72)Inventor : AKASHI NOBUTAKA
NORISADA HIDEKI
HAYASHI TOMOKO
SHIROTA YASUHIKO

(30)Priority

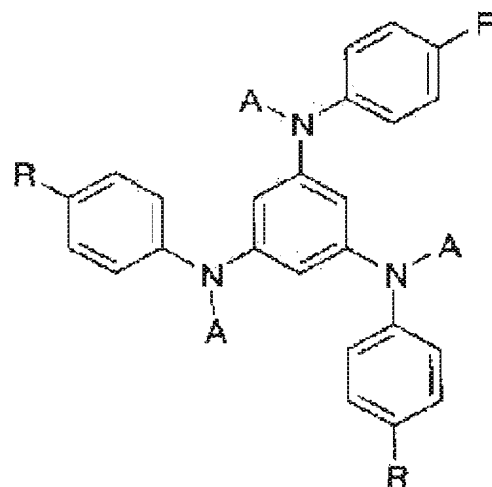
Priority	2002089490	Priority	27.03.2002	Priority	JP
number :	2002089491	date :	27.03.2002	country :	JP

(54) NEW 1,3,5-TRIS(ARYLAMINO)BENZENE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new 1,3,5-tris(arylamino)benzene compound having an oxidation potential of about 0.5-0.6V, excellent reversibility in an oxidation-reduction process, high glass transition temperature and excellent heat-resistance and, accordingly, easily forming an organic semiconductor film having excellent practicality by coating or vacuum deposition and capable of forming a stable amorphous film at or above the normal temperature without using a binder resin to give a high-performance organic semiconductor film composed of the compound and having high stability and durability.

SOLUTION: The 1,3,5-tris(arylamino)benzene compound is expressed by general formula (I) (A is naphthyl, anthryl, phenanthryl, biphenyl or terphenyl; and R is a 1-6C alkyl or a 5-6C cycloalkyl).



(I)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-155754

(P2004-155754A)

(43) 公開日 平成16年6月3日 (2004.6.3)

(51) Int. Cl.⁷C07C 211/54
C07C 211/57

F I

C07C 211/54
C07C 211/57

テーマコード (参考)

4H006

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2003-79441 (P2003-79441)	(71) 出願人	000005061
(22) 出願日	平成15年3月24日 (2003.3.24)		バンドー化学株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2002-89490 (P2002-89490)		兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号
(32) 優先日	平成14年3月27日 (2002.3.27)	(71) 出願人	592212283
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		城田 靖彦
(31) 優先権主張番号	特願2002-89491 (P2002-89491)		大阪府豊中市大黒町3丁目5番7号
(32) 優先日	平成14年3月27日 (2002.3.27)	(74) 代理人	100079120
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 牧野 逸郎
		(72) 発明者	赤司 信隆
			神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号 バンドー化学株式会社内
		(72) 発明者	則定 英樹
			神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号 バンドー化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規な 1, 3, 5-トリス (アリアルアミノ) ベンゼン類

(57) 【要約】

【課題】 酸化電位が 0.5 ~ 0.6 V 程度であり、酸化還元過程における可逆性にすぐれると共に、高いガラス転移温度を有し、更に、耐熱性にもすぐれるので、コーティング法や真空蒸着法によって、実用性にすぐれる有機半導体膜を容易に製膜することができ、しかも、常温以上の温度で自体で、即ち、バインダー樹脂の助けなしに、安定なアモルファス膜を形成することができるので、それ自体からなる安定で耐久性にすぐれる高性能な有機半導体膜を形成することができる新規な 1, 3, 5-トリス (アリアルアミノ) ベンゼン類を提供する。

【解決手段】 一般式 (I)

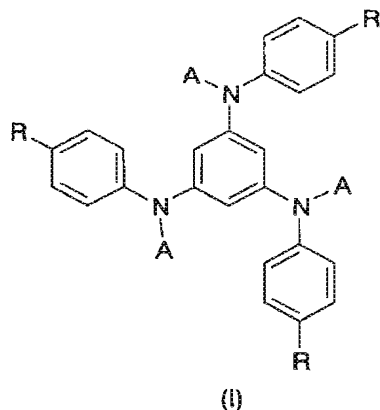
【化 1】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (1)

【化 1】



10

(式中、Aはナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピフェニル基又はターフェニル基を示し、Rは炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数5又は6のシクロアルキル基を示す。)

で表される1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類。

【請求項 2】

1, 3, 5-トリス(N-(p-メチルフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ)ベンゼン。

【請求項 3】

1, 3, 5-トリス(N-(p-tert-ブチルフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ)ベンゼン。

【請求項 4】

1, 3, 5-トリス(N-(p-メチルフェニル)-N-(4-ピフェニル)アミノ)ベンゼン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機半導体として有用である新規な1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類に関する。詳しくは、本発明は、コーティング法や真空蒸着法にて安定な有機半導体膜に容易に製膜することができると共に、酸化還元過程の可逆性にすぐれるので、種々の電子デバイス、例えば、電子写真装置における電荷輸送剤、太陽電池における有機半導体等として好適に用いることができる新規で有用な1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類に関する。

40

【0002】

【従来の技術】

近年、有機物質のアモルファス膜からなる有機半導体が種々の電子デバイスにおいて用いられている。例えば、電子写真装置においては、ポリカーボネート樹脂のようなバインダー樹脂と光・電子変換機能を有するトリフェニルアミン誘導体のような低分子量有機化合物を適宜の有機溶剤に溶解させ、これを塗布し、乾燥させ、有機アモルファス膜とし、これが正孔輸送層として用いられている(特許文献1参照)。また、太陽電池においても、同様に、所謂「スターバースト」(starburst)化合物を適宜の有機溶剤に溶解させ、これを塗布し、乾燥させ、有機アモルファス膜とし、これが有機p型半導体膜と

50

して用いられている（特許文献2参照）。

【0003】

従来、このように、光・電子変換機能を有する低分子量有機化合物をバインダー樹脂と共にコーティング組成物とし、これを適宜の基材上に塗布し、乾燥させて、有機アモルファス膜からなる有機半導体膜が形成されている。しかし、従来、知られている多くの低分子量有機化合物は、酸化電位が低いので、上述したように、コーティング法によって有機半導体膜を形成する際に、用いる低分子量有機化合物が酸化されやすく、かくして、製膜が容易でなく、また、酸化還元過程における可逆性が十分でないので、耐久性にすぐれる実用的な有機半導体膜を形成し難い問題がある。更に、得られる有機半導体膜が耐熱性において十分でないので、それを利用した電子デバイスは安定性や耐久性に劣る問題がある。

10

【0004】

他方、従来、このように、有機アモルファス膜を形成するための光・電子変換機能を有する低分子量有機化合物としては、代表的には、例えば、N, N, N', N'-テトラメチルベンジジン、N, N, N', N'-テトラフェニル（1, 1'-ビフェニル）-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジエチル-N, N'-ジフェニル（1, 1'-ビフェニル）-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-テトラ（3-メチルフェニル）-4, 4'-ジアミノスチルベン等が知られているが、しかし、これらの低分子量有機化合物は、これらを有機感光体において、電荷輸送剤として用いるには、それら自体では、アモルファス膜の安定性に劣るので、上述したように、高分子量の樹脂をバインダーとして用い、これに溶解させ、又は分散させて（即ち、希釈した状態で）、基材上に塗布することによって、有機アモルファス膜が形成されている。

20

【0005】

このように、従来の有機アモルファス膜によれば、光・電子変換機能を有する低分子量有機化合物は、マトリックスであるバインダー樹脂の影響を受けると共に、希釈されているので、その本来の特性を十分に発揮することができない。更に、従来のそのような低分子量有機化合物は、バインダーの助けを借りて、常温で比較的安定なアモルファス膜を形成することができても、ガラス転移温度が低く、耐熱性に劣るので、得られる電子デバイスが安定性や寿命において問題がある。

【0006】

そこで、近年、光・電子変換機能を有する低分子量有機化合物として、常温以上の温度でそれ自体でアモルファス膜を形成することができる低分子量有機化合物の開発が進められており、所謂「スターバースト」分子群と呼ばれる種々の含窒素多核芳香族化合物がそのような材料として有用であるとして、提案されている。

30

【0007】

このようなスターバースト分子群は、その分子構造から三つの群、即ち、トリフェニルアミン骨格を有するもの（トリフェニルアミン類）とトリアミノベンゼン骨格を有するもの（トリアミノベンゼン類）とトリフェニルベンゼン骨格を有するもの（トリフェニルベンゼン類）に大別される。これら以外にトリフェニルメタン骨格を有するものも提案されている。

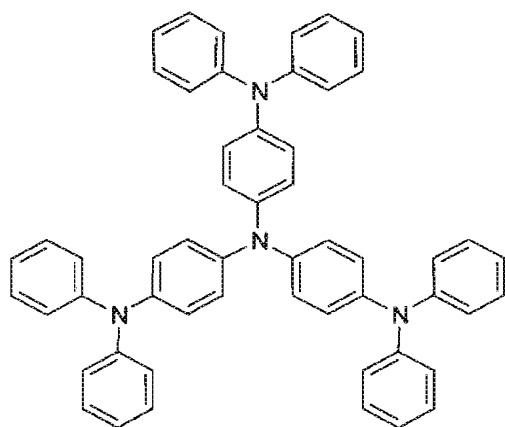
【0008】

これらのうち、トリフェニルアミン類としては、例えば、4, 4', 4''-トリス（N, N-ジフェニルアミノ）トリフェニルアミン（TDATA）（1）

40

【0009】

【化2】



(1)

10

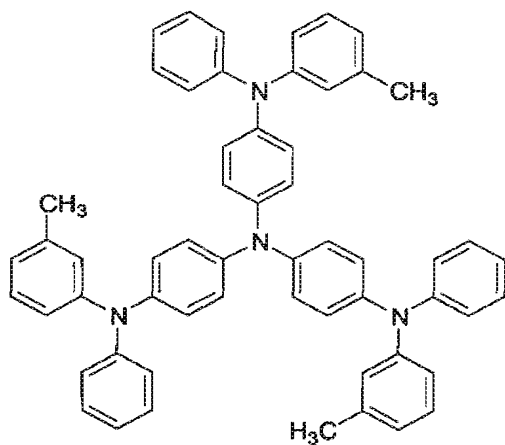
【 0 0 1 0 】

(特許文献 3 参照) や 4, 4', 4'' - トリス (N - フェニル - N - m - トリルアミノ) トリフェニルアミン (m - M T D A T A) (2)

20

【 0 0 1 1 】

【 化 3 】



(2)

30

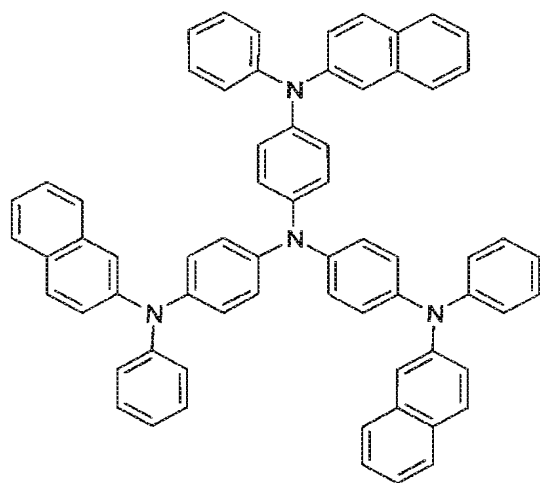
【 0 0 1 2 】

(特許文献 3 参照)、4, 4', 4'' - トリス (N - (2 - ナフチル) - N - フェニルアミノ) トリフェニルアミン (2 - T N A T A) (3)

40

【 0 0 1 3 】

【 化 4 】



(3)

10

【0014】

(特許文献4参照)、4, 4', 4''-トリス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(1-TNATA)等が知られている。

20

【0015】

このようなトリフェニルアミン類は、酸化還元過程は可逆的であるが、しかし、酸化電位(Ag/Ag⁺電極に対する酸化電位、以下、同じ。)が約0.1V又はそれよりも小さいので、上述したように、コーティング法によって有機半導体膜を製膜する際に、容易に酸化される問題がある。

【0016】

また、m-MTDATAは、ガラス転移温度が約77℃であり、実用的な電子デバイスに用いるには、耐熱性に難があり、2-又は1-TNATAは、110℃前後のガラス転移温度を有し、耐熱性にすぐれた有機アモルファス膜を形成するが、比較的結晶しやすい性質を有しているので、アモルファス膜が安定性や寿命に欠ける問題がある。

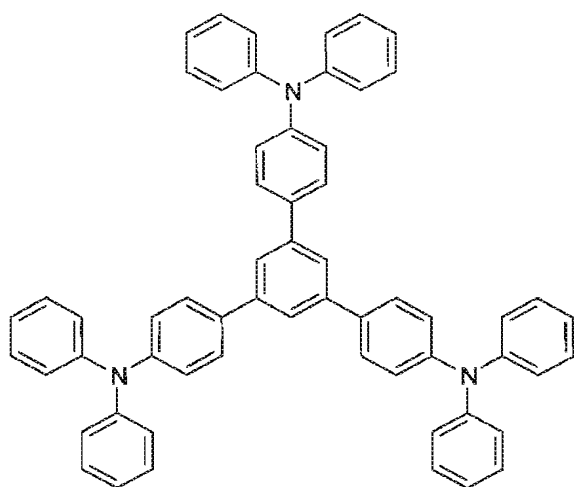
30

【0017】

トリフェニルベンゼン類としては、例えば、1, 3, 5-トリス(4-N,N-ジフェニルアミノフェニル)ベンゼン(TDAPB)(4)

【0018】

【化5】



(4)

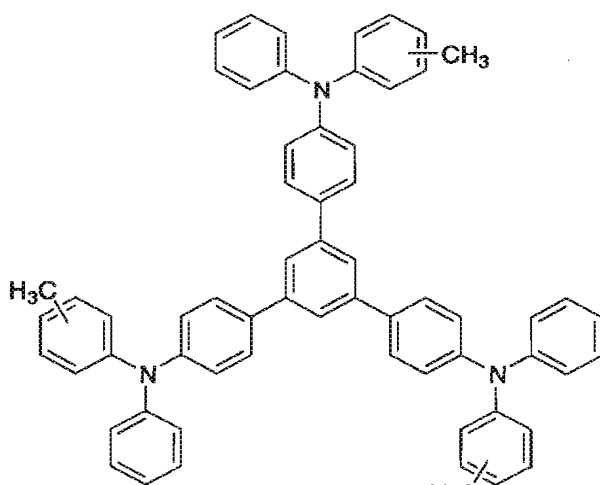
10

【 0 0 1 9 】

や 1, 3, 5-トリス(4-(N-トリル-N-フェニルアミノフェニル)ベンゼン(M 20
TDAPB)(5)

【 0 0 2 0 】

【 化 6 】



(5)

30

40

【 0 0 2 1 】

が知られている(非特許文献1参照)。

【 0 0 2 2 】

このようなトリフェニルベンゼン類は、アモルファス膜を形成し、また、0.6~0.7 Vの範囲の酸化電位を有するが、酸化還元過程が不可逆的であるので、実用的な有機半導体として用いるに適しない。

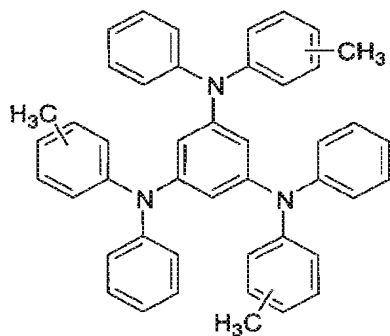
【 0 0 2 3 】

トリアミノベンゼン類としては、例えば、1, 3, 5-トリス(N-メチルフェニル-N-フェニルアミノ)ベンゼン(6)(MTDAB)

50

【 0 0 2 4 】

【 化 7 】



(6)

10

【 0 0 2 5 】

等が知られている（非特許文献 1 参照）。

【 0 0 2 6 】

このようなトリアミノベンゼン類も、0.5～0.6 V 程度の酸化電位を有するが、しかし、上記トリフェニルベンゼン類と同様に、いずれも酸化還元過程が不可逆的であり、更に、ガラス転移温度が約 60℃ 又はそれより低い。従って、実用的な有機半導体として用いるには適しないし、更に、耐熱性の点でも問題がある。

20

【 0 0 2 7 】

【特許文献 1】特開平 11-174707 号公報

【特許文献 2】特開 2000-174657 公報

【特許文献 3】特開平 1-224353 号公報

【特許文献 4】特開平 8-291115 号公報

【非特許文献 1】「バンドー・テクニカル・レポート」、第 2 号、第 9～18 頁（1998 年）

30

【 0 0 2 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の有機半導体材料としてのトリアミノベンゼン骨格を有するスターバースト分子におけるこのような問題を解決するためになされたものであって、酸化電位が 0.5～0.6 V 程度であり、酸化還元過程における可逆性にすぐれると共に、高いガラス転移温度を有し、更に、耐熱性にもすぐれるので、コーティング法や真空蒸着法によって、実用性にすぐれる有機半導体膜を容易に製膜することができ、しかも、常温以上の温度で自体で、即ち、バインダー樹脂の助けなしに、安定なアモルファス膜を形成することができるので、それ自体からなる安定で耐久性にすぐれる高性能な有機半導体膜を形成することができ、新規な 1, 3, 5-トリス（アリーールアミノ）ベンゼン類を提供することを目的とする。

40

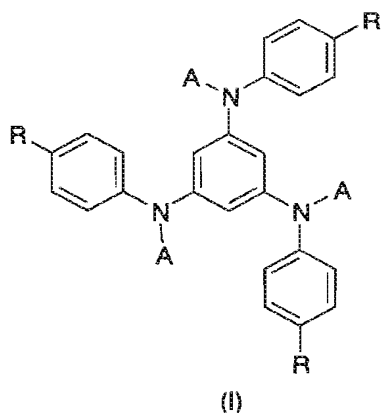
【 0 0 2 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、一般式（I）

【 0 0 3 0 】

【 化 8 】



10

【0031】

(式中、Aはナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基又はターフェニル基を示し、Rは炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数5又は6のシクロアルキル基を示す。)

で表される1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類が提供される。

20

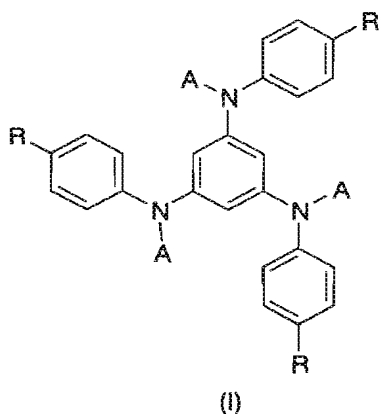
【0032】

【発明の実施の形態】

本発明による1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類は、一般式(I)

【0033】

【化9】



30

【0034】

で表され、Aはナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基又はターフェニル基であり、好ましくは、1-又は2-ナフチル基、1-、2-又は9-アントリル基、1-、2-、3-、4-又は9-フェナントリル基、2-、3-又は4-ビフェニル基、2-、3-、4-、2''-又は3''-p-ターフェニル基であり、これらのうち、特に、1-又は2-ナフチル基、9-フェナントリル基、4-ビフェニル基又は4-p-ターフェニル基が好ましい。

【0035】

本発明によれば、このようなナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基又はターフェニル基は、1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類の酸化

40

50

電位、酸化還元過程の可逆性、ガラス転移温度等に有害な影響を与えない置換基を有していてもよい。

【0036】

そのような置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アラルキル基、アルキルアリール基、第1級、第2級又は第3級アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子等を挙げることができる。しかし、本発明による1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類において、Aは、好ましくは、このような置換基をもたない1-又は2-ナフチル基又は4-ビフェニル基である。

【0037】

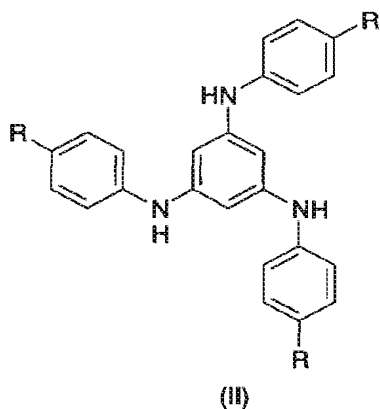
また、上記一般式(I)で表される1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類において、Rは炭素原子数1~6のアルキル基又は炭素原子数5又は6のシクロアルキル基であり、詳しくは、上記アルキル基はメチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基又はヘキシル基であり、炭素原子数が3以上のアルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよく、また、上記シクロアルキル基はシクロペンチル基又はシクロヘキシル基である。しかし、本発明において、Rは、好ましくは、メチル基又はtert-ブチル基である。

【0038】

本発明による1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類は、一般式(II)

【0039】

【化10】



【0040】

(式中、Rは前記と同じである。)

で表される1, 3, 5-トリス(p-アルキルフェニルアミノ)ベンゼン類に、目的とする1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類に応じて、一般式(III)

【0041】

【化11】



(III)

【0042】

(式中、Aは前記と同じであり、Xはハロゲン原子を示す。)

で表されるハロゲン化アリールを、例えば、18-クラウン-6(1, 4, 7, 10, 13, 16-ヘキサオキサシクロオクタデカン)のようなクラウンエーテルを触媒として用いて、塩基と銅粉との存在下、窒素、アルゴン、ヘリウム等のような不活性ガス雰囲気下に、必要に応じて、反応溶剤中で反応させることによって得ることができる。

【0043】

上記ハロゲン化アリールとしては、例えば、ヨウ化物や臭化物が好ましく用いられるが、必要に応じて、塩化物も用いられる。例えば、1, 3, 5-トリス(N-(p-メチルフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ)ベンゼン(p-MTPNAB)又は1, 3, 5-トリス(N-(p-tert-ブチルフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ)ベンゼンを得る場合には、上記ハロゲン化アリールとして、1-ヨードナフタレンが好ましく用いられる。

【0044】

また、例えば、1, 3, 5-トリス(N-(p-メチルフェニル)-N-(4-ビフェニル)アミノ)ベンゼン(p-MTPBAB)を得る場合には、上記ハロゲン化アリールとして、4-ヨードビフェニルが好ましく用いられる。

10

【0045】

このようなハロゲン化アリールは、1, 3, 5-トリス(p-アルキルフェニルアミノ)ベンゼン類に対して過剰量を用いられ、好ましくは、1, 3, 5-トリス(p-アルキルフェニルアミノ)ベンゼン類1モル部に対して3モル部以上、好ましくは、3~10モル部、特に好ましくは、3.5~5モル部が用いられる。

【0046】

塩基としては、水酸化カリウムのようなアルカリ金属の水酸化物や、アルカリ金属の炭酸塩や炭酸水素塩等が用いられるが、特に、ナトリウムやカリウムの炭酸塩又は炭酸水素塩が好ましく用いられ、なかでも、炭酸カリウムが好ましく用いられる。また、上記反応溶剤としては、反応を阻害しない限りは、特に限定されるものではないが、通常、デカリン、メシチレン、ヘプタン等のような炭化水素溶媒が好ましく用いられる。反応温度は、特に、限定されるものではないが、通常、140~190℃の範囲であり、反応時間は、通常、5~30時間の範囲である。

20

【0047】

反応終了後、反応生成物を有機溶媒に溶解させ、触媒を濾別し、次いで、適宜の溶出液を用いて反応生成物をカラム・クロマトグラフィーにて分離精製することによって、高純度品を高収率にて得ることができる。

【0048】

本発明による1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類は、酸化電位が約0.5~0.6Vの範囲にあり、構造的には、第1に、1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン骨格のそれぞれの窒素原子の一方の置換基がp-アルキルフェニル基であり、これによって、この化合物の反応活性点を覆い隠し、かくして、酸化還元反応における可逆性を確保することができ、第2には、それぞれの窒素原子の他方の置換基がナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基又はターフェニル基であって、これによって、ガラス転移温度を高め、すぐれた耐熱性を有せしめることができ、更に、酸化還元反応における可逆性も向上させることができる。

30

【0049】

かくして、本発明による1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類は、コーティング法や真空蒸着法による有機半導体膜の形成に好適に用いることができ、しかも、得られる有機半導体膜は安定性と耐熱性にすぐれる。更に、本発明による1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類は、常温以上の温度でそれ自体でアモルファス膜を形成することができるので、それ自体で高性能で耐久性にすぐれる有機半導体膜を形成することができる。

40

【0050】

従って、本発明による1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類は、何ら限定されるものではないが、種々の電子デバイス、例えば、電子写真装置における電荷輸送剤、太陽電池における有機半導体等として好適に用いることができる。

【0051】

【実施例】

50

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0052】

実施例 1

(1, 3, 5-トリス (p-トルイルアミノ) ベンゼンの製造)

フロログルシノール 11.8 g、p-トルイジン 50 g 及びヨウ素 0.5 g を 300 mL 容量三つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下に 150℃ で 15 時間加熱攪拌して反応させた。反応終了後、得られた反応混合物をメタノール、ヘキサン、メタノールの順序で洗浄し、乾燥させて、やや赤みがかった固体として、目的とする 1, 3, 5-トリス (p-トルイルアミノ) ベンゼン 31.9 g を得た。収率は 86.5% であった。

10

【0053】

(1, 3, 5-トリス (N-(p-メチルフェニル)-N-(1-ナフチル) アミノ) ベンゼン (p-MTPNAB) の製造)

1, 3, 5-トリス (p-トルイルアミノ) ベンゼン 2.0 g、1-ヨードナフタレン 6.4 g、炭酸カリウム 6.9 g、銅粉 1 g 及び 18-クラウン-6 (1, 4, 7, 10, 13, 16-ヘキサオキサシクロオクタデカン) 0.7 g を反応溶剤メシチレン 15 mL と共に 100 mL 容量ガラスフラスコに仕込み、窒素雰囲気下に 170℃ で 18 時間反応させた。反応終了後、得られた反応混合物をトルエン抽出し、このトルエン溶液をシリカゲルクロマトグラフィーに付して、反応生成物を分取した。この反応生成物を再結晶にて精製した後、昇華精製して、目的とする 1, 3, 5-トリス (N-(p-メチルフェニル)-N-(1-ナフチル) アミノ) ベンゼン (p-MTPNAB) 2.2 g を得た。収率は 57% であった。

20

【0054】

元素分析値 (%) :

	C	H	N
計算値	88.68	5.88	5.44
測定値	88.58	6.00	5.43

質量分析 :

$$M^+ = 771$$

赤外線吸収スペクトル :

図 1 に示す。

30

【0055】

示差走査熱量測定 (DSC) :

試料として p-MTPNAB 約 5 mg を秤量し、示差走査熱量測定装置中で一度融解させた後、50℃/分の速度で室温まで冷却したが、試料は結晶化せず、アモルファスなガラス状となった。引き続き、アルミニウム板を参照として、昇温速度 5℃/分で熱特性を測定した。DSC チャートを図 2 に示すように、ガラス転移点 (T_g) は 87℃、結晶化温度 (T_c) は 167℃ であった。

40

【0056】

サイクリックボルタンメトリー (CV) :

p-MTPNAB をジクロロメタンに溶解させて、 10^{-3} M 濃度に調整した。支持電解質として、過塩素酸テトラブチルアンモニウム ((n-C₄H₉)₄NClO₄ (0.1 M)) を用い、参照電極として Ag/Ag⁺ を用いて、スキャン速度 50 mV/秒にて酸化還元特性を測定した。図 3 にサイクリックボルタモグラムを示すように、酸化電位は 0.6 V (vs Ag/Ag⁺) であり、50 回の繰返し測定において、酸化還元過程に可逆性を有し、有機正孔輸送剤として好適に用いることができることが確認された。

50

【0057】

蛍光スペクトル：

真空蒸着装置を用いて、厚み500 Åの蒸着膜（アモルファス膜）を製膜し、これについて、320 nmの波長の励起光を用いて蛍光スペクトルを測定した。図4に示すように、435.4 nmに発光ピークを有する。

【0058】

実施例2

（1, 3, 5-トリリス（p-tert-ブチルフェニルアミノ）ベンゼンの製造）
 フロログルシノール4.0 g、p-tert-ブチルアニリン23.8 g及びヨウ素0.2 gを100 mL容量三つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下に160℃で2.5時間加熱攪拌して反応させた。反応終了後、得られた反応混合物をヘキサンで洗浄し、メチルエチルケトン／エタノールから再結晶させ、乾燥して、白色の固体として、目的とする1, 3, 5-トリリス（p-tert-ブチルフェニルアミノ）ベンゼン7.4 gを得た。収率は44.7%であった。

10

【0059】

（1, 3, 5-トリリス（N-（p-tert-ブチルフェニル）-N-（1-ナフチル）アミノ）ベンゼンの製造）

1, 3, 5-トリリス（p-tert-ブチルフェニルアミノ）ベンゼン2.6 g、1-ヨードナフタレン6.4 g、炭酸カリウム6.9 g、銅粉1 g及び18-クラウン-6（1, 4, 7, 10, 13, 16-ヘキサオキサシクロオクタデカン）0.7 gを反応溶剤メシチレン20 mLと共に100 mL容量三つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下に170℃で16.5時間反応させた。反応終了後、得られた反応混合物をトルエン抽出し、このトルエン溶液をシリカゲルクロマトグラフィーに付して、反応生成物を分取した。この反応生成物を再結晶にて精製した後、昇華精製して、目的とする1, 3, 5-トリリス（N-（p-tert-ブチルフェニル）-N-（1-ナフチル）アミノ）ベンゼン2.8 gを得た。収率は62%であった。

20

【0060】

元素分析値（%）：

	C	H	N
計算値	88.25	7.07	4.68
測定値	88.23	7.18	4.65

30

質量分析：

$$M^+ = 897$$

赤外線吸収スペクトル：

図5に示す。

【0061】

示差走査熱量測定（DSC）：

試料として1, 3, 5-トリリス（N-（p-tert-ブチルフェニル）-N-（1-ナフチル）アミノ）ベンゼン約5 mgを秤量し、示差走査熱量測定装置中で一度融解させた後、50℃／分の速度で室温まで冷却したが、試料は結晶化せず、アモルファスなガラス状となった。引き続き、アルミニウム板を参照として、昇温速度5℃／分で熱特性を測定した。DSCチャートを図6に示すように、ガラス転移点（T_g）は118℃、結晶化温度（T_c）は170℃であった。

40

【0062】

サイクリックボルタンメトリー（CV）：

1, 3, 5-トリリス（N-（p-tert-ブチルフェニル）-N-（1-ナフチル）ア

50

ミノ) ベンゼンをジクロロメタンに溶解させて、 10^{-3} M濃度に調整した。支持電解質として、過塩素酸テトラブチルアンモニウム ($(n-C_4H_9)_4NClO_4$ (0.1 M)) を用い、参照電極として Ag/Ag^+ を用いて、スキャン速度 10 mV/秒 にて酸化還元特性を測定した。図7にサイクリックボルタモグラムを示すように、酸化電位は $0.6\text{ V (vs } Ag/Ag^+)$ であり、50回の繰返し測定において、酸化還元過程に可逆性を有し、有機正孔輸送剤として好適に用いることができることが確認された。

【0063】

実施例3

(1, 3, 5-トリス (p-トルイルアミノ) ベンゼンの製造)
 フロログルシノール 11.8 g、p-トルイジン 50 g 及びヨウ素 0.5 g を 300 mL 容量三つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下に 150°C で 15 時間加熱攪拌して反応させた。反応終了後、得られた反応混合物をメタノール、ヘキサン、メタノールの順序で洗浄し、乾燥させて、やや赤みがかった固体として、目的とする 1, 3, 5-トリス (p-トルイルアミノ) ベンゼン 31.9 g を得た。収率は 86.5% であった。

【0064】

(1, 3, 5-トリス (N-(p-メチルフェニル)-N-(4-ビフェニル) アミノ) ベンゼン (p-MTPBAB) の製造)

1, 3, 5-トリス (p-トルイルアミノ) ベンゼン 2.0 g、4-ヨードビフェニル 7.0 g、炭酸カリウム 6.9 g、銅粉 1 g 及び 18-クラウン-6 (1, 4, 7, 10, 13, 16-ヘキサオキサシクロオクタデカン) 0.7 g を反応溶剤メシチレン 15 mL と共に 100 mL 容量ガラスフラスコに仕込み、窒素雰囲気下に 170°C で 15 時間反応させた。反応終了後、得られた反応混合物をトルエン抽出し、このトルエン溶液をシリカゲルクロマトグラフィーに付して、反応生成物を分取した。この反応生成物を再結晶にて精製した後、昇華精製して、目的とする 1, 3, 5-トリス (N-(p-メチルフェニル)-N-(4-ビフェニル) アミノ) ベンゼン (p-MTPBAB) 0.7 g を得た。収率は 16% であった。

【0065】

元素分析値 (%) :

	C	H	N
計算値	89.07	5.91	5.03
測定値	88.87	6.09	4.95

質量分析: $M^+ = 849$

赤外線吸収スペクトル: 図8に示す。

【0066】

示差走査熱量測定 (DSC) :

試料として p-MTPBAB 約 5 mg を秤量し、示差走査熱量測定装置中で一度融解させた後、 50°C/分 の速度で室温まで冷却したが、試料は結晶化せず、アモルファスなガラス状となった。引き続き、アルミニウム板を参照として、昇温速度 5°C/分 で熱特性を測定した。DSCチャートを図9に示すように、ガラス転移点 (T_g) は 98°C 、結晶化温度 (T_c) は 145°C であった。

【0067】

サイクリックボルタンメトリー (CV) :

p-MTPBAB をジクロロメタンに溶解させて、 10^{-3} M濃度に調整した。支持電解質として ($n-C_4H_9$) $_4NClO_4$ (0.1 M) を用い、参照電極として Ag/Ag^+ を用いて、スキャン速度 50 mV/秒 にて酸化還元特性を測定した。図10にサイクリックボルタモグラムを示すように、酸化電位は $0.6\text{ V (vs } Ag/Ag^+)$ であり、50回の繰返し測定において、酸化還元過程に可逆性を有し、有機正孔輸送剤として好

10

20

30

40

50

適に用いることができることが確認された。

【0068】

蛍光スペクトル：

真空蒸着装置を用いて、厚み500Åの蒸着膜（アモルファス膜）を製膜し、これについて、320nmの波長の励起光を用いて蛍光スペクトルを測定した。図11に示すように、415.0nmに発光ピークを有する。

【0069】

【発明の効果】

本発明によって、新規な1, 3, 5-トリス（アリアルアミノ）ベンゼン類が提供される。このような1, 3, 5-トリス（アリアルアミノ）ベンゼン類は、酸化電位が約0.5～0.6Vの範囲にあり、酸化還元過程においてすぐれた可逆性を有すると共に、ガラス転移温度が高く、すぐれた耐熱性を有し、かくして、コーティング法や真空蒸着法によって有機半導体として好適なアモルファス膜に容易に製膜することができ、更に、本発明による1, 3, 5-トリス（アリアルアミノ）ベンゼン類は、常温以上の温度でそれ自体でアモルファス膜を形成することができるので、有機アモルファス材料として広い用途に好適に用いることができる。例えば、電子写真装置における電荷輸送剤、太陽電池における有機半導体等として好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による1, 3, 5-トリス（N-（p-メチルフェニル）-N-（1-ナフチル）アミノ）ベンゼン（p-MTPNAB）の赤外線吸収スペクトルである。

【図2】本発明による1, 3, 5-トリス（N-（p-メチルフェニル）-N-（1-ナフチル）アミノ）ベンゼン（p-MTPNAB）の示差走査熱量測定（DSC）曲線である。

【図3】本発明による1, 3, 5-トリス（N-（p-メチルフェニル）-N-（1-ナフチル）アミノ）ベンゼン（p-MTPNAB）のサイクリックボルタモグラムである。

【図4】本発明による1, 3, 5-トリス（N-（p-メチルフェニル）-N-（1-ナフチル）アミノ）ベンゼン（p-MTPNAB）の蛍光スペクトルである。

【図5】本発明による1, 3, 5-トリス（N-（p-tert-ブチルフェニル）-N-（1-ナフチル）アミノ）ベンゼンの赤外線吸収スペクトルである。

【図6】本発明による1, 3, 5-トリス（N-（p-tert-ブチルフェニル）-N-（1-ナフチル）アミノ）ベンゼンの示差走査熱量測定（DSC）曲線である。

【図7】本発明による1, 3, 5-トリス（N-（p-tert-ブチルフェニル）-N-（1-ナフチル）アミノ）ベンゼンのサイクリックボルタモグラムである。

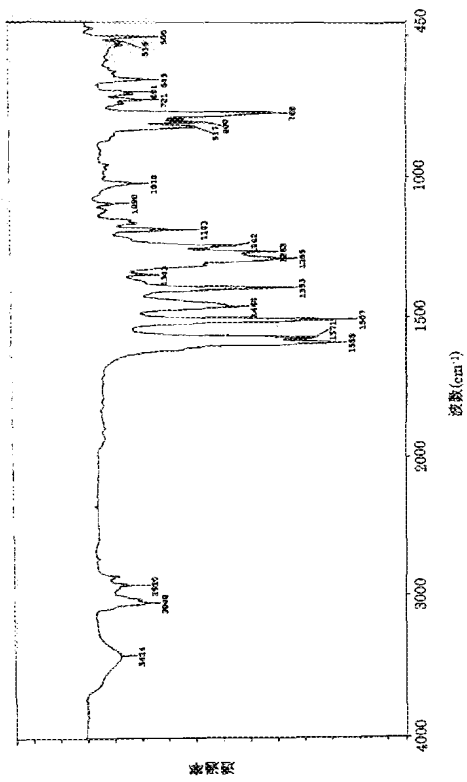
【図8】本発明による1, 3, 5-トリス（N-（p-メチルフェニル）-N-（4-ビフェニル）アミノ）ベンゼン（p-MTPBAB）の赤外線吸収スペクトルである。

【図9】本発明による1, 3, 5-トリス（N-（p-メチルフェニル）-N-（4-ビフェニル）アミノ）ベンゼン（p-MTPBAB）の示差走査熱量測定（DSC）曲線である。

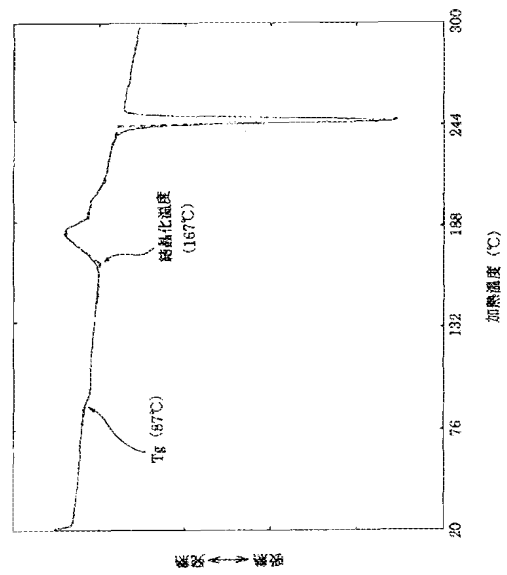
【図10】本発明による1, 3, 5-トリス（N-（p-メチルフェニル）-N-（4-ビフェニル）アミノ）ベンゼン（p-MTPBAB）のサイクリックボルタモグラムである。

【図11】本発明による1, 3, 5-トリス（N-（p-メチルフェニル）-N-（4-ビフェニル）アミノ）ベンゼン（p-MTPBAB）の蛍光スペクトルである。

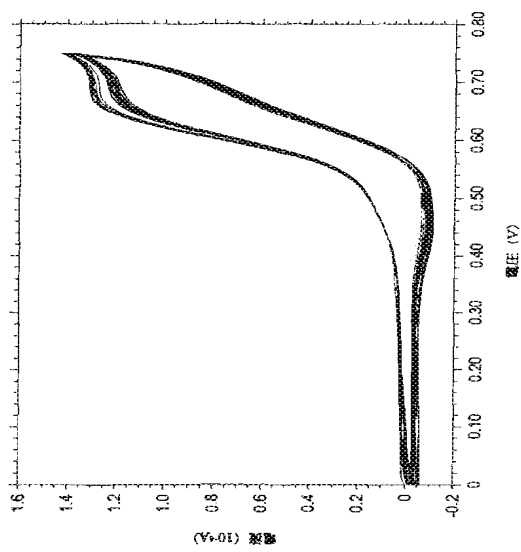
【図 1】



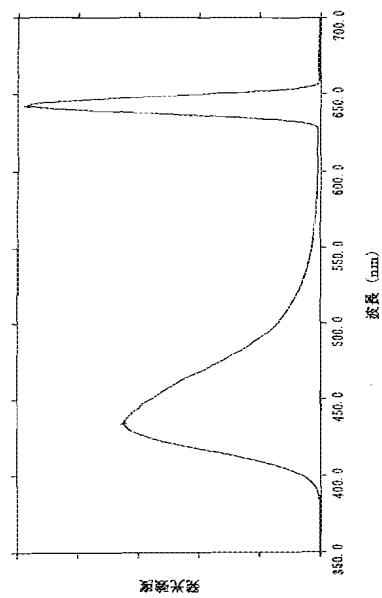
【図 2】



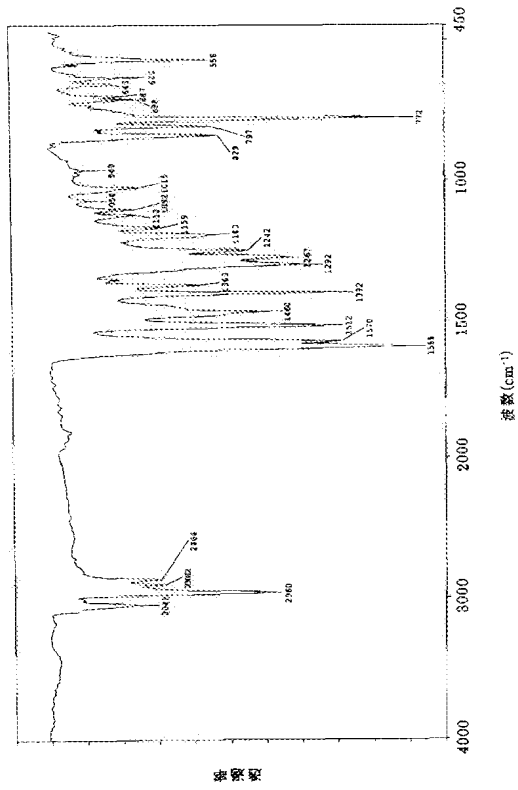
【図 3】



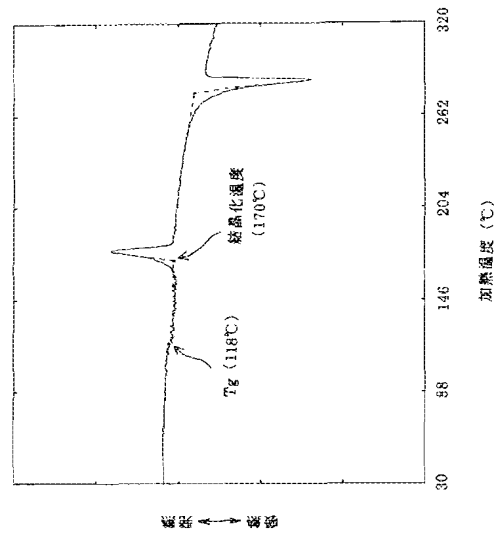
【図 4】



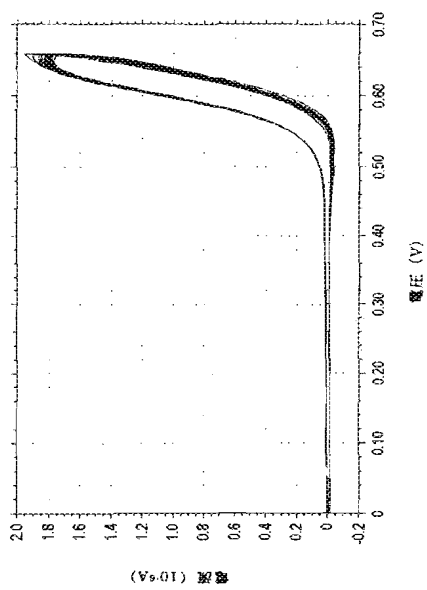
【図 5】



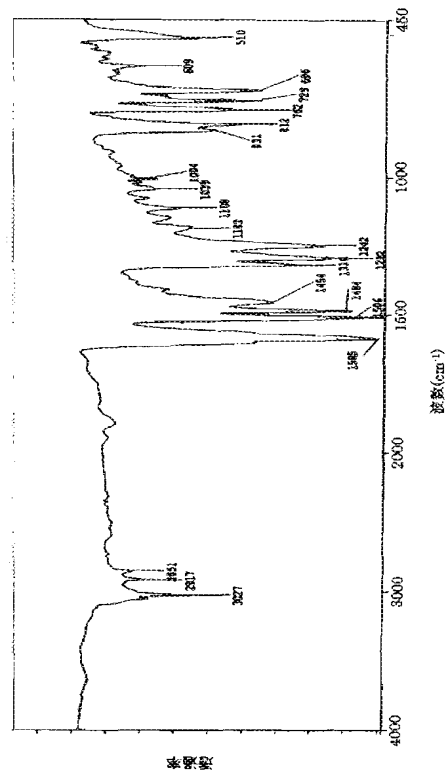
【図 6】



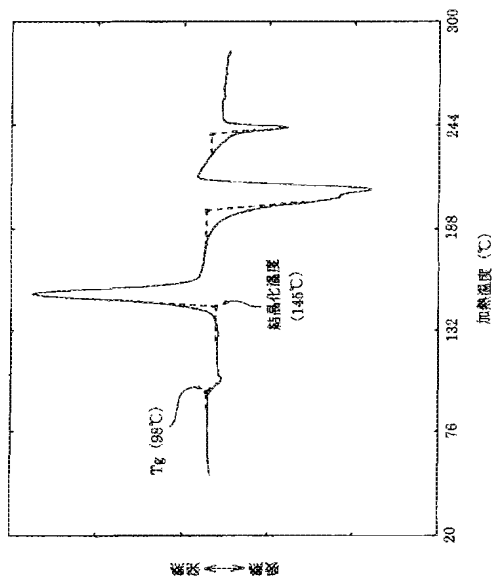
【図 7】



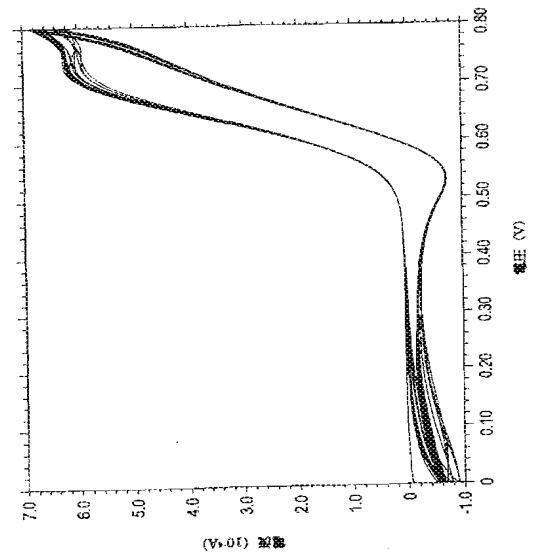
【図 8】



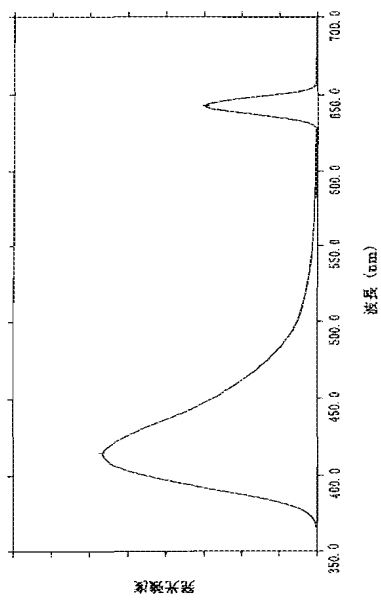
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(72)発明者 林 知子

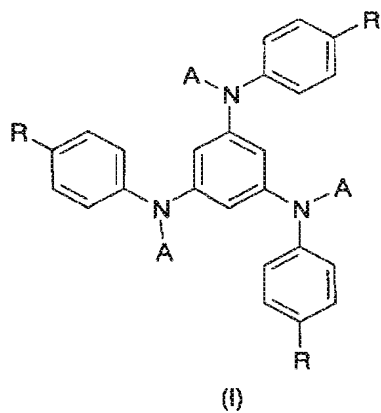
神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号 バンドー化学株式会社内

(72)発明者 城田 靖彦

大阪府豊中市大黒町3丁目5番7号

Fターム(参考) 4H006 AA01 AB90 AB91 AB92 AB93

【要約の続き】



(式中、Aはナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニリル基又はターフェニリル基を示し、Rは炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数5又は6のシクロアルキル基を示す。)
で表される1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類。

【選択図】なし

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成17年7月14日(2005.7.14)

【公開番号】特開2004-155754(P2004-155754A)

【公開日】平成16年6月3日(2004.6.3)

【年通号数】公開・登録公報2004-021

【出願番号】特願2003-79441(P2003-79441)

【国際特許分類第7版】

C 0 7 C 211/54

C 0 7 C 211/57

【F I】

C 0 7 C 211/54

C 0 7 C 211/57

【手続補正書】

【提出日】平成16年11月4日(2004.11.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

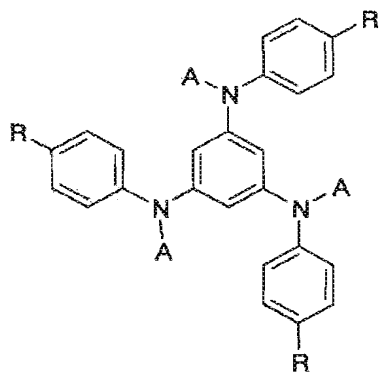
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)

【化1】



(I)

(式中、Aはナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基又はターフェニル基を示し、Rは炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数5又は6のシクロアルキル基を示す。)

で表される1, 3, 5-トリス(アリールアミノ)ベンゼン類。

【請求項2】

1, 3, 5-トリス(N-(p-メチルフェニル)-N-(1-ナフチル)アミノ)ベンゼン。

【請求項3】

1, 3, 5-トリス(N-(p-tert-ブチルフェニル)-N-(1-ナフチル)ア

ミノ) ベンゼン。

【請求項4】

1, 3, 5-トリス (N-(p-メチルフェニル)-N-(4-ピフェニル) アミノ) ベンゼン。

【請求項5】

請求項1から3のいずれかに記載の1, 3, 5-トリス (アリールアミノ) ベンゼン類からなる有機半導体。